

PIU 22 DEC 2004

PCT/JP03/07866  
10/519794

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

20.06.03

REC'D 11 JUL 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-183772

[ST.10/C]:

[JP2002-183772]

出 願 人

Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

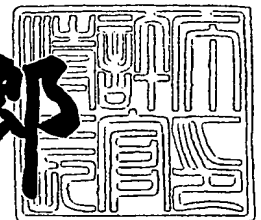
エムエムシーコベルコツール株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3025369

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P5906  
 【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06  
 C23C 16/30  
 B23P 15/28  
 B23B 27/14  
 B23B 51/02  
 B23C 5/10

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリア  
 ル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

【氏名】 高岡 秀充

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリア  
 ル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

【氏名】 中村 恵滋

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 596091392

【氏名又は名称】 エムエムシーコベルコツール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076679

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100094824

【弁理士】

【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708620

【包括委任状番号】 0013340

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高速重切削条件ですぐれた耐チップング性を発揮する硬質被覆層を切削工具表面に形成する方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アークイオンプレーティング装置内の回転テーブル上に、前記回転テーブルの中心軸から半径方向に離れた位置に炭化タングステン基超硬合金および／または炭窒化チタン系サーメットからなる切削工具を自転自在に装着し、

上記アークイオンプレーティング装置内の反応雰囲気窒素ガス雰囲気として、上記回転テーブルを挟んで対向配置した Al 最高含有点形成用  $Ti_{1-x}Al_xZr_y$  合金のカソード電極および Al 最低含有点形成用  $Ti_{1-x}Al_xZr_y$  合金のカソード電極と、これらカソード電極のそれぞれに並設されたアノード電極との間にアーク放電を発生させ、

もって、上記回転テーブル上で自転しながら回転する上記切削工具の表面に、厚さ方向にそって、Al 最高含有点と Al 最低含有点とが所定間隔をおいて交互に繰り返し存在し、かつ前記 Al 最高含有点から前記 Al 最低含有点、前記 Al 最低含有点から前記 Al 最高含有点へ Al 含有量が連続的に変化する成分濃度分布構造を有し、

さらに、上記 Al 最高含有点が、組成式： $(Ti_{1-(x+y)}Al_xZr_y)N$ （ただし、原子比で、X は 0.45～0.65、Y：0.01～0.15 を示す）、

上記 Al 最低含有点が、組成式： $(Ti_{1-(x+y)}Al_xZr_y)N$ （ただし、原子比で、X は 0.15～0.40、Y：0.01～0.15 を示す）、

を満足し、かつ隣り合う上記 Al 最高含有点と Al 最低含有点の間隔が、0.01～0.1  $\mu m$  である、

Ti と Al と Zr の複合窒化物層からなる硬質被覆層を 1～15  $\mu m$  の全体平均層厚で物理蒸着すること、

を特徴とする高速重切削条件ですぐれた耐チップング性を発揮する硬質被覆層を切削工具表面に形成する方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、一段とすぐれた高強度と高靱性を有し、したがって特に各種の鋼や鋳鉄などの高速切削加工を、高い機械的衝撃を伴う高切り込みや高送りなどの重切削条件で行なった場合にも、すぐれた耐チップング性を発揮する硬質被覆層を切削工具表面に形成する方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般に、切削工具には、各種の鋼や鋳鉄などの被削材の旋削加工や平削り加工にバイトの先端部に着脱自在に取り付けて用いられるスローアウェイチップ、前記被削材の穴あけ切削加工などに用いられるドリルやミニチュアドリル、さらに前記被削材の面削加工や溝加工、肩加工などに用いられるソリッドタイプのエンドミルなどがあり、また前記スローアウェイチップを着脱自在に取り付けて前記ソリッドタイプのエンドミルと同様に切削加工を行うスローアウェイエンドミル工具などが知られている。

## 【0003】

さらに、例えば図2に概略説明図で示される物理蒸着装置の1種であるアークイオンプレーティング装置内に炭化タングステン（以下、WCで示す）基超硬合金や炭窒化チタン（以下、TiCNで示す）基サーメットからなる切削工具を装入し、ヒータで装置内を、例えば400℃の温度に加熱した状態で、アノード電極と所定組成を有するTi-Al-Zr合金がセットされたカソード電極（蒸発源）との間に、例えば電流：90Aの条件でアーク放電を発生させ、同時に装置内に反応ガスとして窒素ガスを導入して、例えば2Paの反応雰囲気とし、一方上記切削工具には、例えば-200Vのバイアス電圧を印加した条件で、前記切削工具の表面に、

組成式： $(Ti_{1-(X+Y)}Al_XZr_Y)N$ （ただし、原子比で、Xは0.45～0.65、Y：0.01～0.15を示す）を満足するTiとAlとZrの複合窒化物〔以下、 $(Ti, Al, Zr)N$ で示す〕からなる硬質被覆層を1～15μmの平均層厚で形成する方法が知られており、この結果得られた切削工具が各

種の鋼や鋳鉄などの高速切削加工に用いられることも知られている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

近年の切削加工装置の高性能化はめざましく、一方で切削加工に対する省力化および省エネ化、さらに低コスト化の要求は強く、これに伴い、高切り込みや高送りなどの重切削条件での切削加工でもすぐれた切削性能を発揮する切削工具が強く求められているが、上記の従来切削工具においては、これを通常の高速切削加工条件で用いた場合には問題はないが、高速切削加工を高い機械的衝撃を伴う高切り込みや高送りなどの重切削条件で行なった場合には、特に上記 (Ti, Al, Zr) N からなる硬質被覆層の強度および靱性不足が原因でチッピング（微小割れ）が発生し易く、比較的短時間で使用寿命に至るのが現状である。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、特に上記の従来切削工具の (Ti, Al, Zr) N からなる硬質被覆層に着目し、高速重切削条件ですぐれた耐チッピング性を発揮する硬質被覆層を開発すべく、研究を行った結果、

(a) 上記の図2に示されるアークイオンプレーティング装置を用いて形成された従来硬質被覆層である (Ti, Al, Zr) N 層は、厚さ全体に亘って均質な強度と靱性、高温硬さと耐熱性、さらに高温強度を有するが、例えば図1 (a) に概略平面図で、同 (b) に概略正面図で示される構造のアークイオンプレーティング装置、すなわち装置中央部に切削工具装着用回転テーブルを設け、前記回転テーブルを挟んで、一方側に上記の従来 (Ti, Al, Zr) N 層の形成にカソード電極（蒸発源）として用いられた Ti-Al-Zr 合金に相当する相対的に Al 含有量の高い Ti-Al-Zr 合金、他方側に相対的に Al 含有量の低い Ti-Al-Zr 合金をいずれもカソード電極（蒸発源）として対向配置したアークイオンプレーティング装置を用い、この装置の前記回転テーブル上に、前記回転テーブルの中心軸から半径方向に離れた位置に前記切削工具を装着し、この状態で装置内の反応雰囲気（窒素ガス雰囲気）として前記回転テーブルを回転させると共に、蒸着形成される硬質被覆層の層厚均一化を図る目的で切削工具自体

も自転させながら、前記の両側のカソード電極（蒸発源）とアノード電極との間にアーク放電を発生させる条件で（Ti, Al, Zr）N層を形成すると、前記切削工具の表面には、回転テーブル上の中心軸から半径方向に離れた位置に配置された前記切削工具が上記の一方側の相対的にAl含有量の高いTi-Al-Zr合金のカソード電極（蒸発源）に最も接近した時点で層中にAl最高含有点が形成され、また前記前記切削工具が上記の他方側の相対的にAl含有量の低いTi-Al-Zr合金のカソード電極に最も接近した時点で層中にAl最低含有点が形成されることから、上記回転テーブルの回転によって層中には厚さ方向にそって前記Al最高含有点とAl最低含有点が所定間隔をもって交互に繰り返し現れると共に、前記Al最高含有点から前記Al最低含有点、前記Al最低含有点から前記Al最高含有点へAl含有量が連続的に変化する成分濃度分布構造をもった（Ti, Al, Zr）N層が形成されるようになること。

【0006】

（b）上記（a）の繰り返し連続変成分濃度分布構造の（Ti, Al, Zr）N層において、例えば対向配置のカソード電極（蒸発源）のそれぞれの組成を調製すると共に、切削工具が装着されている回転テーブルの回転速度を制御して

上記Al最高含有点が、組成式： $(Ti_{1-(X+Y)}Al_XZr_Y)N$ （ただし、原子比で、Xは0.45～0.65、Y：0.01～0.15を示す）、

上記Al最低含有点が、組成式： $(Ti_{1-(X+Y)}Al_XZr_Y)N$ （ただし、原子比で、Xは0.15～0.40、Y：0.01～0.15を示す）、

を満足し、かつ隣り合う上記Al最高含有点とAl最低含有点の厚さ方向の間隔を0.01～0.1 $\mu m$ とすると、

上記Al最高含有点部分では、上記の従来（Ti, Al, Zr）N層の具備する高温硬さおよび耐熱性、強度および靱性、さらに高温強度に相当する性質を有し、一方上記Al最低含有点部分では、前記Al最高含有点部分に比してAl含有量が低く、相対的にTi含有量の高いものとなるので、一段と高い強度と靱性が確保されるようになり、かつこれらAl最高含有点とAl最低含有点の間隔をきわめて小さくしたことから、層全体の特性として、前記Al最高含有点の有する

すぐれた高温硬さと耐熱性、さらに高温強度に相当する性質を保持した状態で、前記A1最低含有点によって一段とすぐれた強度および靱性を具備するようになり、したがって、かかる構成の(Ti, Al, Zr)N層を硬質被覆層として形成してなる切削工具は、特に各種の鋼や鋳鉄などの高速切削加工を、高い機械的衝撃を伴う高切り込みや高送りなどの重切削条件で行なった場合にも、すぐれた耐チッピング性を発揮するようになること。

以上(a)および(b)に示される研究結果を得たのである。

#### 【0007】

この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、アークイオンプレーティング装置内の回転テーブル上に、前記回転テーブルの中心軸から半径方向に離れた位置にWC基超硬合金および／またはTiCN基サーメットからなる切削工具を自転自在に装着し、

上記アークイオンプレーティング装置内の反応雰囲気窒素ガス雰囲気として、上記回転テーブルを挟んで対向配置したAl最高含有点形成用Ti-Al-Zr合金のカソード電極およびAl最低含有点形成用Ti-Al-Zr合金のカソード電極と、これらカソード電極のそれぞれに並設されたアノード電極との間にアーク放電を発生させ、

もって、上記回転テーブル上で自転しながら回転する上記切削工具の表面に、

厚さ方向にそって、Al最高含有点とAl最低含有点とが所定間隔をおいて交互に繰り返して存在し、かつ前記Al最高含有点から前記Al最低含有点、前記Al最低含有点から前記Al最高含有点へAl含有量が連続的に変化する成分濃度分布構造を有し、

さらに、上記Al最高含有点が、組成式： $(Ti_{1-(X+Y)}Al_XZr_Y)N$ （ただし、原子比で、Xは0.45～0.65、Y：0.01～0.15を示す）、

上記Al最低含有点が、組成式： $(Ti_{1-(X+Y)}Al_XZr_Y)N$ （ただし、原子比で、Xは0.15～0.40、Y：0.01～0.15を示す）、

を満足し、かつ隣り合う上記Al最高含有点とAl最低含有点の間隔が、0.01～0.1μmである、

(Ti, Al, Zr)Nからなる硬質被覆層を1～15μmの全体平均層厚で物



理蒸着することからなる、高速重切削条件ですぐれた耐チップング性を発揮する硬質被覆層を切削工具表面に形成する方法に特徴を有するものである。

#### 【0008】

つぎに、この発明の硬質被覆層形成方法において、形成される硬質被覆層の構成を上記の通りに限定した理由を説明する。

##### (a) A1 最高含有点の組成

A1 最高含有点の (Ti, Al, Zr) N における Ti 成分は、強度および靱性を向上させ、同 Al 成分は、高温硬さおよび耐熱性を向上させる作用があり、したがって Al 成分の含有割合が高くなればなるほど高温硬さおよび耐熱性は向上したものになり、高熱発生を伴う高速切削に適応したものになるが、Al の含有割合を示す X 値が Ti と Zr の含量に占める割合 (原子比) で 0.65 を越えると、高強度および高靱性を有する A1 最低含有点が隣接して存在しても層自体の強度および靱性の低下は避けられず、この結果チップングなどが発生し易くなり、一方同 X 値が同 0.45 未満になると、所定の高温硬さおよび耐熱性を確保することが困難になることから、X 値を 0.45 ~ 0.65 と定めた。

さらに、Zr 成分には高温強度を向上させる作用があるが、Zr の割合を示す Y 値が Al と Ti の含量に占める割合 (原子比) で 0.01 未満では所望の高温強度向上効果が得られず、さらに同 Y 値が 0.15 を超えると、高温硬さおよび耐熱性に低下傾向が現れるようになることから、Y 値を 0.01 ~ 0.15 とそれぞれ定めた。

#### 【0009】

##### (b) A1 最低含有点の組成

上記の通り A1 最高含有点は所定の高温硬さおよび耐熱性、さらに高温強度を有するが、反面高い機械的衝撃を伴う高切り込みや高送りなどの重切削条件での高速切削加工では強度および靱性不足は避けられず、この A1 最高含有点の強度および靱性不足を補う目的で、Ti 含有割合が高く、一方 Al 含有量が低く、これによって一段とすぐれた強度と靱性を有する A1 最低含有点を厚さ方向に交互に介在させるものであり、したがって Al の割合を示す X 値が Ti および Zr 成分との含量に占める割合 (原子比) で 0.40 を越えると、所望のすぐれた強度

および靱性を確保することができず、一方同X値が0.15未満になると、所定の高温硬さおよび耐熱性を確保することができず、これが原因で高温硬さおよび耐熱性のすぐれたA1最高含有点が隣接して存在しても層自体の摩耗進行が促進するようになることから、A1最低含有点でのA1の割合を示すX値を0.15～0.40と定めた。

さらに、A1最低含有点におけるZr成分も、上記の通り高温強度を向上させ、もって高熱発生を伴う高速切削に適応させる目的で含有するものであり、したがってY値が0.01未満では所望の高温強度向上効果が得られず、一方Y値が0.15を越えると高温硬さおよび耐熱性に低下傾向が現れるようになり、摩耗進行の原因となることから、Y値を0.01～0.15と定めた。

#### 【0010】

##### (c) A1最高含有点とA1最低含有点間の間隔

その間隔が0.01  $\mu\text{m}$ 未満ではそれぞれの点を上記の組成で明確に形成することが困難であり、この結果層に所定の高温硬さと耐熱性、および高温強度を確保した上で、さらに一段とすぐれた強度と靱性を確保することができなくなり、またその間隔が0.1  $\mu\text{m}$ を越えると重切削条件での高速切削加工でそれぞれの点をもつ欠点、すなわちA1最高含有点であれば強度および靱性不足、A1最低含有点であれば高温硬さおよび耐熱性不足が層内に局部的に現れ、これが原因でチッピングが発生し易くなったり、摩耗進行が促進されるようになることから、その間隔を0.01～0.1  $\mu\text{m}$ と定めた。

#### 【0011】

##### (d) 硬質被覆層の全体平均層厚

その層厚が1  $\mu\text{m}$ 未満では、所望の耐摩耗性を確保することができず、一方その平均層厚が15  $\mu\text{m}$ を越えると、切刃にチッピングが発生し易くなることから、その平均層厚を1～15  $\mu\text{m}$ と定めた。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

つぎに、この発明の硬質被覆層形成方法を実施例により具体的に説明する。

##### (実施例1)

原料粉末として、いずれも $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の平均粒径を有するWC粉末、TiC粉末、VC粉末、TaC粉末、NbC粉末、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末、およびCo粉末を用意し、これら原料粉末を、表1に示される配合組成に配合し、ボールミルで60時間湿式混合し、乾燥した後、100MPaの圧力で圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を6Paの真空中、温度： $1420^{\circ}\text{C}$ に1時間保持の条件で焼結し、焼結後、切刃部分にR：0.03のホーニング加工を施すことにより、切削工具としてISO規格・CNMG120412の形状をもったWC基超硬合金製のスローアウェイチップ（以下、チップ工具という）A-1～A-10を形成した。

## 【0013】

また、原料粉末として、いずれも $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の平均粒径を有するTiCN（重量比でTiC/TiN=50/50）粉末、Mo<sub>2</sub>C粉末、ZrC粉末、NbC粉末、TaC粉末、WC粉末、Co粉末、およびNi粉末を用意し、これら原料粉末を、表2に示される配合組成に配合し、ボールミルで60時間湿式混合し、乾燥した後、100MPaの圧力で圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を2kPaの窒素雰囲気中、温度： $1520^{\circ}\text{C}$ に1時間保持の条件で焼結し、焼結後、切刃部分にR：0.03のホーニング加工を施すことにより、切削工具としてISO規格・CNMG120412の形状をもったTiCN系サーメット製のチップ工具B-1～B-6を形成した。

## 【0014】

ついで、上記のチップ工具A-1～A-10およびB-1～B-6のそれぞれを、アセトン中で超音波洗浄し、乾燥した状態で、図1に示されるアークイオンプレーティング装置内の回転テーブル上に、前記回転テーブルの中心軸から半径方向に離れた位置に自転自在に装着し、一方側のカソード電極（蒸発源）として、種々の成分組成をもったAl最低含有点形成用Ti-Al-Zr合金、他方側のカソード電極（蒸発源）として、種々の成分組成をもったAl最高含有点形成用Ti-Al-Zr合金を前記回転テーブルを挟んで対向配置し、またボンバート洗浄用金属Tiも装着し、まず装置内を排気して0.5Pa以下の真空中に保持しながら、ヒーターで装置内を $500^{\circ}\text{C}$ に加熱した後、前記回転テーブル上で自転しながら回転するチップ工具に $-1000\text{V}$ の直流バイアス電圧を印加し、か

つカソード電極の前記金属Tiとアノード電極との間に100Aの電流を流してアーク放電を発生させ、もってチップ工具表面をTiボンバート洗浄し、ついで装置内に反応ガスとして窒素ガスを導入して3Paの反応雰囲気とすると共に、前記回転テーブル上で自転しながら回転するチップ工具に-30Vの直流バイアス電圧を印加し、かつそれぞれのカソード電極(前記A1最低含有点形成用Ti-A1-Zr合金およびA1最高含有点形成用Ti-A1-Zr合金)とアノード電極との間に150Aの電流を流してアーク放電を発生させる条件で本発明法1~16を実施し、もって前記チップ工具の表面に、厚さ方向に沿って表3, 4に示される目標組成のA1最低含有点とA1最高含有点とが交互に、同じく表3, 4に示される目標間隔で繰り返し存在し、かつ前記A1最高含有点から前記A1最低含有点、前記A1最低含有点から前記A1最高含有点へA1含有量が連続的に変化する成分濃度分布構造を有し、かつ同じく表3, 4に示される目標全体層厚の硬質被覆層を蒸着形成した。

#### 【0015】

また、比較の目的で、これらチップ工具A-1~A-10およびB-1~B-6を、アセトン中で超音波洗浄し、乾燥した状態で、それぞれ図2に示される通常のアークイオンプレーティング装置に装入し、カソード電極(蒸発源)として種々の成分組成をもったTi-A1-Zr合金を装着し、またボンバート洗浄用金属Tiも装着し、まず、装置内を排気して0.5Pa以下の真空中に保持しながら、ヒーターで装置内を400℃に加熱した後、前記チップ工具に-1000Vの直流バイアス電圧を印加し、かつカソード電極の前記金属Tiとアノード電極との間に90Aの電流を流してアーク放電を発生させ、もってチップ工具表面をTiボンバート洗浄し、ついで装置内に反応ガスとして窒素ガスを導入して2Paの反応雰囲気とすると共に、前記チップ工具に印加するバイアス電圧を-200Vに下げて、前記カソード電極とアノード電極との間にアーク放電を発生させる条件で従来法1~16を実施し、もって前記チップ工具A-1~A-10およびB-1~B-6のそれぞれの表面に、表5, 6に示される目標組成および目標層厚を有し、かつ厚さ方向に沿って実質的に組成変化のない(Ti, Al, Zr)N層からなる硬質被覆層を蒸着形成した。

## 【0016】

つぎに、上記本発明法1～16および従来法1～16により得られたチップ工具について、これを工具鋼製バイトの先端部に固定治具にてネジ止めした状態で、

被削材：JIS・SNCM439の丸棒、

切削速度：300m/min.、

切り込み：5.8mm、

送り：0.15mm/rev.、

切削時間：5分、

の条件での合金鋼の乾式連続高速高切り込み切削加工試験、

被削材：JIS・SCM440の長さ方向等間隔4本縦溝入り丸棒、

切削速度：300m/min.、

切り込み：1.4mm、

送り：0.5mm/rev.、

切削時間：5分、

の条件での合金鋼の乾式断続高速高送り切削加工試験、さらに、

被削材：JIS・FC300の長さ方向等間隔4本縦溝入り丸棒、

切削速度：320m/min.、

切り込み：5.8mm、

送り：0.15mm/rev.、

切削時間：5分、

の条件での鋳鉄の乾式断続高速高切り込み切削加工試験を行い、いずれの切削加工試験でも切刃の逃げ面摩耗幅を測定した。この測定結果を表7に示した。

## 【0017】

【表1】

種 別	配 合 組 成 (質量%)						
	Co	TiC	TaC	NbC	VC	Cr3C2	WC
A-1	5.5	—	—	—	—	0.4	残
A-2	6.5	—	1.2	—	—	—	残
A-3	7	—	—	—	—	0.5	残
A-4	7.5	1.5	—	1	—	—	残
A-5	8.5	—	—	—	0.2	0.3	残
A-6	9	6	—	5.5	—	—	残
A-7	10	—	—	1	—	0.5	残
A-8	11	5	—	4	—	0.4	残
A-9	12.5	—	—	—	0.7	0.6	残
A-10	11.5	12	—	8	—	—	残

チ ャ ツ プ エ 工 具

【0018】

【表 2】

種 別	配 合 組 成 (質量%)							
	Co	Ni	ZrC	TaC	NbC	Mo <sub>2</sub> C	WC	TiCN
B-1	15	5	—	9	—	10	16	残
B-2	8	7	—	4	—	7.5	—	残
B-3	6	2	—	—	—	6	9	残
B-4	13	7	—	10	2	—	—	残
B-5	9	6	1	7	—	10	10	残
B-6	14	5	—	9	—	9.5	14.5	残

チップ工具

【0019】

【表 3】

種別	チップ 工具 記号	硬 質 被 覆 層												両点間 の目標 間隔 ( $\mu\text{m}$ )	目標 全体 層厚 ( $\mu\text{m}$ )
		Al最高含有点					Al最低含有点								
		目標組成(原子比)					目標組成(原子比)								
		Ti	Al	Zr	N		Ti	Al	Zr	N					
1	A-1	0.45	0.45	0.10	1.00	0.60	0.30	0.10	1.00	0.10	13				
2	A-2	0.35	0.50	0.15	1.00	0.74	0.25	0.01	1.00	0.08	3				
3	A-3	0.40	0.55	0.05	1.00	0.75	0.20	0.15	1.00	0.06	9				
4	A-4	0.30	0.60	0.10	1.00	0.80	0.15	0.05	1.00	0.04	4				
5	A-5	0.34	0.65	0.01	1.00	0.70	0.20	0.10	1.00	0.02	11				
6	A-6	0.50	0.45	0.05	1.00	0.64	0.35	0.01	1.00	0.09	15				
7	A-7	0.40	0.50	0.10	1.00	0.45	0.40	0.15	1.00	0.07	5				
8	A-8	0.30	0.55	0.15	1.00	0.70	0.25	0.05	1.00	0.05	7				
9	A-9	0.39	0.60	0.01	1.00	0.75	0.15	0.10	1.00	0.03	1				
10	A-10	0.30	0.65	0.05	1.00	0.65	0.30	0.05	1.00	0.01	6				

本 発 明 法

【0020】



【表 4】

種別	チップ 工具 記号	硬 質 被 覆 層															
		Al最高含有点		Al最低含有点								両点間の目標 間隔 ( $\mu\text{m}$ )	目標 全体 層厚 ( $\mu\text{m}$ )				
				目標組成(原子比)													
		目標組成(原子比)								Ti	Al	Zr	N	Ti	Al	Zr	N
		Ti	Al	Zr	N												
11	B-1	0.44	0.55	0.01	1.00	0.59	0.40	0.01	1.00	0.02	8						
12	B-2	0.30	0.65	0.05	1.00	0.75	0.15	0.10	1.00	0.10	1						
13	B-3	0.45	0.45	0.10	1.00	0.65	0.30	0.05	1.00	0.06	6						
14	B-4	0.35	0.50	0.15	1.00	0.65	0.25	0.10	1.00	0.01	11						
15	B-5	0.30	0.60	0.10	1.00	0.65	0.20	0.15	1.00	0.08	4						
16	B-6	0.40	0.55	0.05	1.00	0.60	0.35	0.05	1.00	0.04	15						
本 発 明 法																	

【0021】

【表 5】

種別	チップ 工具 記号	硬質被覆層					目標 層厚 ( $\mu\text{m}$ )
		目標組成(原子比)					
		Ti	Al	Zr	N		
従 来 法	1	A-1	0.45	0.45	0.10	1.00	13
	2	A-2	0.35	0.50	0.15	1.00	3
	3	A-3	0.40	0.55	0.05	1.00	9
	4	A-4	0.30	0.60	0.10	1.00	4
	5	A-5	0.34	0.65	0.01	1.00	11
	6	A-6	0.50	0.45	0.05	1.00	15
	7	A-7	0.40	0.50	0.10	1.00	5
	8	A-8	0.30	0.55	0.15	1.00	7
	9	A-9	0.39	0.60	0.01	1.00	1
	10	A-10	0.30	0.65	0.05	1.00	6

【0022】

【表 6】

種別	チップ 工具 記号	硬質被覆層				
		目標組成(原子比)				目標 層厚 ( $\mu\text{m}$ )
		Ti	Al	Zr	N	
11	B-1	0.44	0.55	0.01	1.00	8
12	B-2	0.30	0.65	0.05	1.00	1
13	B-3	0.45	0.45	0.10	1.00	6
14	B-4	0.35	0.50	0.15	1.00	11
15	B-5	0.30	0.60	0.10	1.00	4
16	B-6	0.40	0.55	0.05	1.00	15

【0023】

【表 7】

種 別		チップ工具の 逃げ面摩耗幅(mm)			種 別	チップ工具の 切削試験結果		
		合金鋼 の連続 高速高 切り込み	合金鋼 の断続 高速高 送り	鋳鉄 の断続高 速高切り 込み		合金鋼 の連続 高速高 切り込み	合金鋼 の断続 高速高 送り	鋳鉄 の断続高 速高切り 込み
本 発 明 法	1	0.14	0.10	0.08	従 来 被 覆 超 硬 チ ッ プ	1.8分 で寿命	1.1分 で寿命	2.9分 で寿命
	2	0.25	0.20	0.19		3.8分 で寿命	3.2分 で寿命	4.2分 で寿命
	3	0.17	0.15	0.13		2.6分 で寿命	1.7分 で寿命	3.2分 で寿命
	4	0.23	0.20	0.18		3.6分 で寿命	2.9分 で寿命	3.9分 で寿命
	5	0.15	0.13	0.09		2.3分 で寿命	2.3分 で寿命	3.0分 で寿命
	6	0.12	0.09	0.07		1.5分 で寿命	1.0分 で寿命	2.7分 で寿命
	7	0.22	0.18	0.18		3.1分 で寿命	2.6分 で寿命	3.6分 で寿命
	8	0.18	0.16	0.14		3.0分 で寿命	1.9分 で寿命	3.3分 で寿命
	9	0.27	0.22	0.20		4.0分 で寿命	3.5分 で寿命	4.4分 で寿命
	10	0.20	0.18	0.15		3.5分 で寿命	2.3分 で寿命	3.6分 で寿命
	11	0.18	0.16	0.14		2.8分 で寿命	1.9分 で寿命	2.4分 で寿命
	12	0.25	0.21	0.20		3.8分 で寿命	3.2分 で寿命	4.1分 で寿命
	13	0.20	0.17	0.16		3.3分 で寿命	1.8分 で寿命	2.7分 で寿命
	14	0.15	0.14	0.10		2.0分 で寿命	2.1分 で寿命	2.2分 で寿命
	15	0.22	0.19	0.18		3.5分 で寿命	2.7分 で寿命	3.6分 で寿命
	16	0.12	0.08	0.08		1.4分 で寿命	0.7分 で寿命	1.7分 で寿命

(表中、寿命は切刃に発生したチップングが原因)

【0024】

(実施例2)

原料粉末として、平均粒径：5.5  $\mu\text{m}$ を有する中粗粒WC粉末、同0.8  $\mu\text{m}$

mの微粒WC粉末、同1. 3  $\mu$ mのTaC粉末、同1. 2  $\mu$ mのNbC粉末、同1. 2  $\mu$ mのZrC粉末、同2. 3  $\mu$ mのCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末、同1. 5  $\mu$ mのVC粉末、同1. 0  $\mu$ mの(Ti, W)C粉末、および同1. 8  $\mu$ mのCo粉末を用意し、これら原料粉末をそれぞれ表8に示される配合組成に配合し、さらにワックスを加えてアセトン中で60時間ボールミル混合し、減圧乾燥した後、100 MPaの圧力で所定形状の各種の圧粉体にプレス成形し、これらの圧粉体を、6 Paの真空雰囲気中、7℃/分の昇温速度で1370～1470℃の範囲内の所定の温度に昇温し、この温度に1時間保持後、炉冷の条件で焼結して、直径が8 mm、13 mm、および26 mmの3種のエンドミル工具形成用丸棒焼結体を形成し、さらに前記の3種の丸棒焼結体から、研削加工にて、表8に示される組合せで、切刃部の直径×長さがそれぞれ6 mm×13 mm、10 mm×22 mm、および20 mm×45 mmの寸法、並びにいずれもねじれ角：30度の4枚刃スクエア形状をもったエンドミル工具C-1～C-8を切削工具としてそれぞれ製造した。

## 【0025】

ついで、これらのエンドミル工具C-1～C-8の表面をアセトン中で超音波洗浄し、乾燥した状態で、同じく図1に示されるアークイオンプレーティング装置に装入し、上記実施例1と同一の条件で本発明法17～24を実施し、もって、前記エンドミル工具の表面に、厚さ方向に沿って表9に示される目標組成のA1最低含有点とA1最高含有点とが交互に、同じく表9に示される目標間隔で繰り返し存在し、かつ前記A1最高含有点から前記A1最低含有点、前記A1最低含有点から前記A1最高含有点へA1含有量が連続的に変化する成分濃度分布構造を有し、かつ同じく表9に示される目標全体層厚の硬質被覆層を蒸着形成した。

## 【0026】

また、比較の目的で、上記のエンドミル工具C-1～C-8の表面をアセトン中で超音波洗浄し、乾燥した状態で、同じく図2に示される通常のアークイオンプレーティング装置に装入し、上記実施例1における厚さ方向に沿って実質的に組成変化のない(Ti, Al, Zr)N層からなる硬質被覆層の形成条件と同一

の条件で従来法 1 7 ~ 2 4 を実施し、もって前記エンドミル工具の表面に表 1 0 に示される目標組成および目標層厚を有し、かつ厚さ方向に沿って実質的に組成変化のない (T i , A l , Z r ) N 層からなる硬質被覆層を蒸着を蒸着形成した。

# 【 0 0 2 7 】

つぎに、上記本発明法 1 7 ~ 2 4 および従来法 1 7 ~ 2 4 により得られたエンドミル工具について、これらのうち本発明法 1 7 ~ 1 9 および従来法 1 7 ~ 1 9 により得られたエンドミル工具については、

被削材：平面寸法：1 0 0 m m × 2 5 0 m m、厚さ：5 0 m m の J I S ・ F C 3 0 0 の板材、

切削速度：3 2 5 m / m i n . 、

軸方向切り込み：1 0 m m

径方向切り込み：1 . 8 m m

テーブル送り：2 2 0 m m / 分、

の条件での鋳鉄の湿式高速高切り込み側面切削加工試験、本発明法 2 0 ~ 2 2 および従来法 2 0 ~ 2 2 により得られたエンドミル工具については、

被削材：平面寸法：1 0 0 m m × 2 5 0 m m、厚さ：5 0 m m の J I S ・ S C M 4 4 0 の板材、

切削速度：3 0 5 m / m i n . 、

軸方向切り込み：1 8 m m

径方向切り込み：3 m m

テーブル送り：2 0 0 m m / 分、

の条件での合金鋼の湿式高速高切り込み側面切削加工試験、本発明法 2 3 . 2 4 および従来法 2 3 . 2 4 により得られたエンドミル工具については、

被削材：平面寸法：1 0 0 m m × 2 5 0 m m、厚さ：5 0 m m の J I S ・ S N C M 4 3 9 の板材、

切削速度：2 9 5 m / m i n . 、

軸方向切り込み：4 0 m m

径方向切り込み：6 m m

テーブル送り：105mm/分、

の条件での合金鋼の湿式高速高切り込み側面切削加工試験をそれぞれ行い、いずれの湿式側面切削加工試験（水溶性切削油使用）でも切刃部の外周刃の逃げ面摩耗幅が使用寿命の目安とされる0.1mmに至るまでの切削長を測定した。この測定結果を表9、10にそれぞれ示した。

【0028】

【表 8】

種 別	配 合 組 成 ( 質 量 % )								切刃部の直径 ×長さ(mm)
	Co	(Ti, W)C	TaC	NbC	ZrC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	VC	WC	
C-1	12	-	-	-	-	0.9	-	微粒:残	6×13
C-2	10	-	-	-	-	0.3	0.3	微粒:残	6×13
C-3	8.5	10	-	8	-	-	-	中粗粒:残	6×13
C-4	10	-	-	-	-	0.4	-	微粒:残	10×22
C-5	9	9	8	1	-	-	-	中粗粒:残	10×22
C-6	6	-	1	-	-	0.1	-	微粒:残	10×22
C-7	11.5	-	-	-	-	1	-	微粒:残	20×45
C-8	7	5	5	5	2	-	-	中粗粒:残	20×45

H・T・M 工具

【0029】



【表 9】

種別	エンド ミル工 具記号	硬質被覆層										エンド ミル工 具の 切削長 (m)		
		Al最高含有点					Al最低含有点						両点間の 目標 間隔 (μm)	目標 全体 層厚 (μm)
		目標組成(原子比)					目標組成(原子比)							
		Ti	Al	Zr	N	Ti	Al	Zr	N					
		17	C-1	0.30	0.65	0.05	1.00	0.75	0.20	0.05	1.00			
18	C-2	0.35	0.55	0.10	1.00	0.60	0.30	0.10	1.00	0.01	3	98		
19	C-3	0.40	0.45	0.15	1.00	0.59	0.40	0.01	1.00	0.08	1	85		
20	C-4	0.39	0.60	0.01	1.00	0.70	0.25	0.05	1.00	0.06	8	66		
21	C-5	0.35	0.55	0.10	1.00	0.75	0.15	0.10	1.00	0.02	6	58		
22	C-6	0.45	0.50	0.05	1.00	0.50	0.35	0.15	1.00	0.10	10	72		
23	C-7	0.35	0.60	0.05	1.00	0.65	0.25	0.10	1.00	0.07	12	63		
24	C-8	0.40	0.50	0.10	1.00	0.60	0.35	0.05	1.00	0.03	15	71		
本 発 明 法														

本 発 明 法

【 0 0 3 0 】

【表 1 0】

種別	エンド ミル工 具記号	硬質被覆層						エンドミ ル工具の 切削長 (m)
		目標組成(原子比)				目標 層厚 ( $\mu$ m)		
		Ti	Al	Zr	N			
17	C-1	0.30	0.65	0.05	1.00	4	41mで寿命	
18	C-2	0.35	0.55	0.10	1.00	3	38mで寿命	
19	C-3	0.40	0.45	0.15	1.00	1	33mで寿命	
20	C-4	0.39	0.60	0.01	1.00	8	20mで寿命	
21	C-5	0.35	0.55	0.10	1.00	6	21mで寿命	
22	C-6	0.45	0.50	0.05	1.00	10	17mで寿命	
23	C-7	0.35	0.60	0.05	1.00	12	14mで寿命	
24	C-8	0.40	0.50	0.10	1.00	15	10mで寿命	

従 来 法

(表中、寿命は切刃に発生したチッピングが原因)

【0 0 3 1】

(実施例 3)

上記の実施例 2 で製造した直径が 8 mm (エンドミル工具 C-1 ~ C-3 形成用)、13 mm (エンドミル工具 C-4 ~ C-6 形成用)、および 26 mm (エンドミル工具 C-7、C-8 形成用) の 3 種の丸棒焼結体を用い、この 3 種の丸棒焼結体から、研削加工にて、溝形成部の直径×長さがそれぞれ 4 mm×13 mm (ドリル工具 D-1 ~ D-3)、8 mm×22 mm (ドリル工具 D-4 ~ D-6)、および 16 mm×45 mm (ドリル工具 D-7、D-8) の寸法、並びにいずれもねじれ角：30 度の 2 枚刃形状をもったドリル工具 D-1 ~ D-8 を

切削工具としてそれぞれ製造した。

【 0 0 3 2 】

ついで、これらのドリル工具D-1～D-8の切刃に、ホーニングを施し、アセトン中で超音波洗浄し、乾燥した状態で、同じく図1に示されるアークイオンプレーティング装置に装入し、上記実施例1と同一の条件で本発明法25～32を実施し、もって、前記ドリル工具の表面に、厚さ方向に沿って表11に示される目標組成のTi最低含有点とTi最高含有点とが交互に同じく表11に示される目標間隔で繰り返し存在し、かつ前記Ti最高含有点から前記Ti最低含有点、前記Ti最低含有点から前記Ti最高含有点へTi含有量が連続的に変化する成分濃度分布構造を有し、かつ同じく表11に示される目標全体層厚の硬質被覆層を蒸着形成した。

【 0 0 3 3 】

また、比較の目的で、上記のドリル工具D-1～D-8の表面に、ホーニングを施し、アセトン中で超音波洗浄し、乾燥した状態で、同じく図2に示される通常のアークイオンプレーティング装置に装入し、上記実施例1における厚さ方向に沿って実質的に組成変化のない(Ti, Al, Zr)N層からなる硬質被覆層の形成条件と同一の条件で従来法25～32を実施し、前記ドリル工具の表面に表12に示される目標組成および目標層厚を有し、かつ厚さ方向に沿って実質的に組成変化のない(Ti, Al, Zr)N層からなる硬質被覆層を蒸着形成した。

【 0 0 3 4 】

つぎに、上記本発明法25～32および従来法25～32により得られたドリル工具について、これらのうち本発明法25～27および従来法25～27により得られたドリル工具については、

被削材：平面寸法：100mm×250、厚さ：50mmのJIS・FC300の板材、

切削速度：200m/min、

送り：0.52mm/rev、

穴深さ：10mm

の条件での鋳鉄の湿式高速高送り穴あけ切削加工試験、本発明法 28～30 および従来法 28～30 により得られたドリル工具については、

被削材：平面寸法：100mm×250mm、厚さ：50mmのJIS・SCM440の板材、

切削速度：180m/min、

送り：0.42mm/rev、

穴深さ：15mm

の条件での合金鋼の湿式高速高送り穴あけ切削加工試験、本発明法 31, 32 および従来法 31, 32 により得られたドリル工具については、

被削材：平面寸法：100mm×250mm、厚さ：50mmのJIS・SNM439の板材、

切削速度：180m/min、

送り：0.52mm/rev、

穴深さ：30mm

の条件での合金鋼の湿式高速高送り穴あけ切削加工試験、をそれぞれ行い、いずれの湿式高速高送り穴あけ切削加工試験（水溶性切削油使用）でも先端切刃面の逃げ面摩耗幅が0.3mmに至るまでの穴あけ加工数を測定した。この測定結果を表11、12にそれぞれ示した。

【0035】

【表 11】

種別	ドリル 工具 記号	硬 質 被 覆 層											ドリル 工具の 穴あけ 加工数 (穴)	
		Al最高含有点					Al最低含有点					両点間 の目標 間隔 ( $\mu\text{m}$ )		目標 全体 層厚 ( $\mu\text{m}$ )
		目標組成(原子比)					目標組成(原子比)							
		Ti	Al	Zr	N	Ti	Al	Zr	N					
		Ti	Al	Zr	N	Ti	Al	Zr	N					
本 発 明 法	25	D-1	0.30	0.55	0.15	1.00	0.60	0.35	0.05	1.00	0.03	3	1063	
	26	D-2	0.45	0.45	0.10	1.00	0.75	0.15	0.10	1.00	0.06	1	856	
	27	D-3	0.34	0.65	0.01	1.00	0.55	0.30	0.15	1.00	0.08	4	1221	
	28	D-4	0.40	0.55	0.05	1.00	0.59	0.40	0.01	1.00	0.01	10	1355	
	29	D-5	0.30	0.60	0.10	1.00	0.75	0.20	0.05	1.00	0.07	8	1205	
	30	D-6	0.35	0.50	0.15	1.00	0.65	0.25	0.10	1.00	0.02	6	1057	
	31	D-7	0.40	0.55	0.05	1.00	0.65	0.20	0.15	1.00	0.10	15	834	
	32	D-8	0.30	0.60	0.10	1.00	0.65	0.30	0.05	1.00	0.04	12	678	

【0036】

【表 12】

種別	ドリル 工具 記号	硬質被覆層						ドリル工具の 穴あけ加工数 (穴)
		目標組成(原子比)				目標 層厚 ( $\mu\text{m}$ )		
		Ti	Al	Zr	N			
25	D-1	0.30	0.55	0.15	1.00	3	372穴で寿命	
26	D-2	0.45	0.45	0.10	1.00	1	403穴で寿命	
27	D-3	0.34	0.65	0.01	1.00	4	341穴で寿命	
28	D-4	0.40	0.55	0.05	1.00	10	312穴で寿命	
29	D-5	0.30	0.60	0.10	1.00	8	391穴で寿命	
30	D-6	0.35	0.50	0.15	1.00	6	498穴で寿命	
31	D-7	0.40	0.55	0.05	1.00	15	168穴で寿命	
32	D-8	0.30	0.60	0.10	1.00	12	235穴で寿命	
従 来 法								

(表中、寿命は切刃に発生したチッピングが原因)

【0037】

なお、上記本発明法 1～32 で得られた各種の切削工具の硬質被覆層における A1 最低含有点と A1 最高含有点の組成、並びに上記従来法 1～32 で得られた各種の切削工具の硬質被覆層の組成をオージェ分光分析装置を用いて測定したところ、それぞれ目標組成と実質的に同じ組成を示した。

また、上記本発明法 1～32 で得られた各種の切削工具の硬質被覆層における A1 最低含有点と A1 最高含有点間の間隔、およびこれの全体層厚、並びに上記従来法 1～32 で得られた各種の切削工具の硬質被覆層の厚さを、走査型電子顕微鏡を用いて断面測定したところ、いずれも目標値と実質的に同じ値を示した。

【0038】

## 【発明の効果】

表3～12に示される結果から、本発明法1～32により厚さ方向にA1最低含有点とA1最高含有点とが交互に所定間隔をおいて繰り返して存在し、かつ前記A1最高含有点から前記A1最低含有点、前記A1最低含有点から前記A1最高含有点へA1含有量が連続的に変化する成分濃度分布構造を有する(Ti, Al, Zr)N層からなる硬質被覆層を形成してなる切削工具は、いずれも鋼や鋳鉄の高速切削加工を、高い機械的衝撃を伴う高切り込みや高送りなどの重切削条件で行なった場合にも、硬質被覆層がすぐれた耐チッピング性を発揮するのに対して、従来法1～32により厚さ方向に沿って実質的に組成変化のない(Ti, Al, Zr)N層からなる硬質被覆層を形成してなる切削工具においては、重切削条件での高速切削加工では前記硬質被覆層の強度および靱性不足が原因で、チッピングが発生し、これが原因で比較的短時間で使用寿命に至ることが明らかである。

上述のように、この発明の硬質被覆層形成方法によれば、特に各種の鋼や鋳鉄などの高速切削加工を、高い機械的衝撃を伴う高切り込みや高送りなどの重切削条件で行なった場合にも、すぐれた耐チッピング性を発揮し、長期に亘ってすぐれた耐摩耗性を示す硬質被覆層を切削工具表面に形成することができ、この結果の切削工具は切削加工の省力化および省エネ化、さらに低コスト化に十分満足に対応できるものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明硬質被覆層形成方法の実施装置であるアークイオンプレーティング装置を示し、(a)は概略平面図、(b)は概略正面図である。

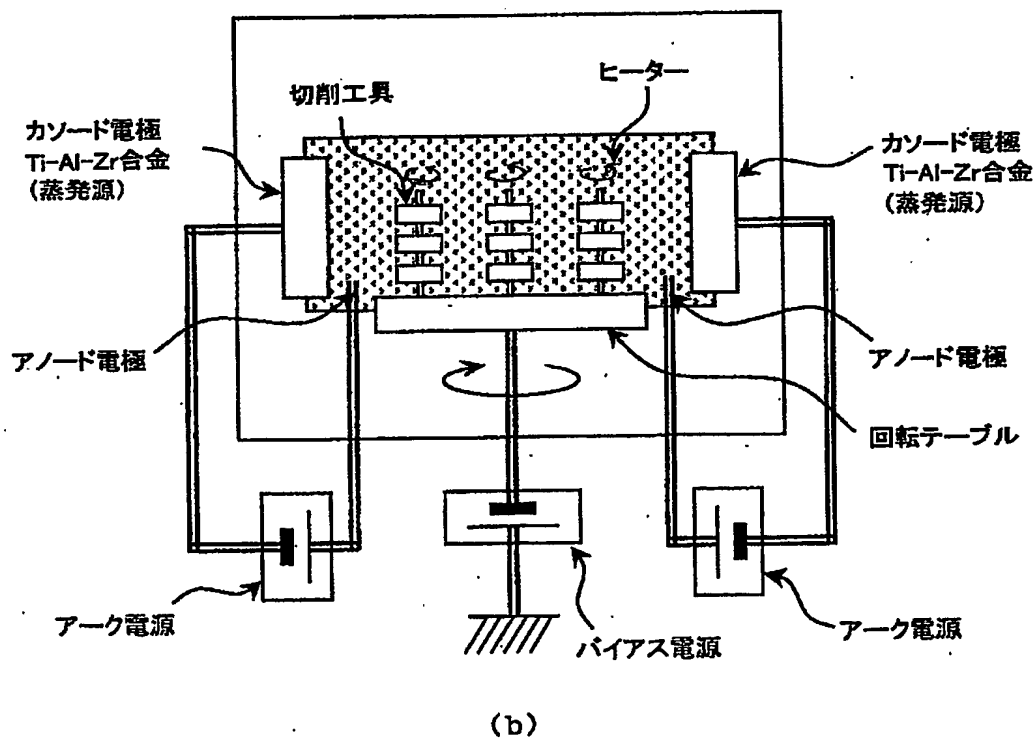
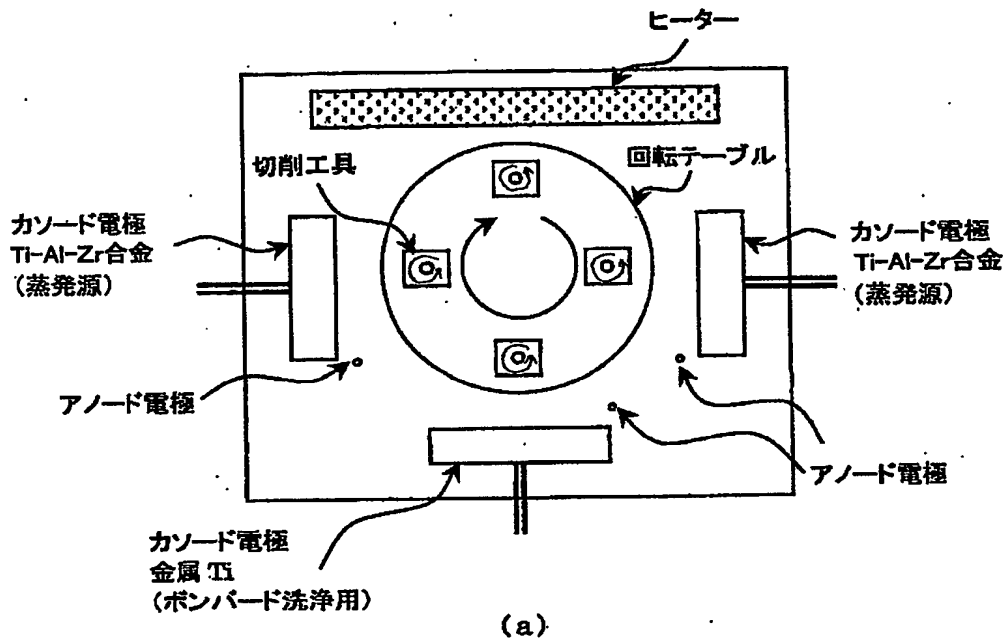
## 【図2】

従来硬質被覆層形成方法の実施装置である通常のアークイオンプレーティング装置の概略説明図である。

【書類名】

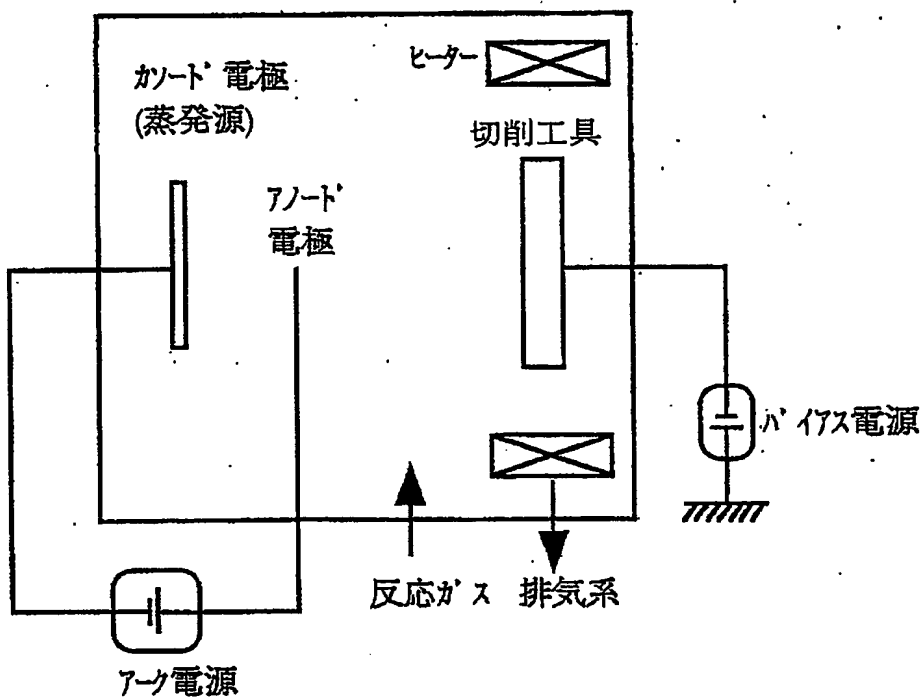
図面

【図 1】





【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高速重切削条件ですぐれた耐チップング性を発揮する硬質被覆層を切削工具表面に形成する方法を提供する。

【解決手段】 硬質被覆層の形成方法が、アークイオンプレーティング装置内の回転テーブル上に、前記回転テーブルの中心軸から半径方向に離れた位置に切削工具を自転自在に装着し、前記アークイオンプレーティング装置内の反応雰囲気窒素ガス雰囲気として、前記回転テーブルを挟んで対向配置した Al 最高含有点形成用  $Ti-Al-Zr$  合金のカソード電極および Al 最低含有点形成用  $Ti-Al-Zr$  合金のカソード電極と、これらカソード電極のそれぞれに並設されたアノード電極との間にアーク放電を発生させ、もって、前記回転テーブル上で自転しながら回転する前記切削工具の表面に、厚さ方向にそって、Al 最高含有点と Al 最低含有点とが所定間隔をおいて交互に繰り返し存在し、かつ前記 Al 最高含有点が、組成式： $(Ti_{1-(X+Y)}Al_XZr_Y)N$ （ただし、原子比で、X は 0.45～0.65、Y：0.01～0.15 を示す）、前記 Al 最低含有点が、組成式： $(Ti_{1-(X+Y)}Al_XY_Y)N$ （ただし、原子比で、X は 0.15～0.40、Y：0.01～0.15 を示す）、を満足し、かつ隣り合う上記 Al 最高含有点と Al 最低含有点の間隔が、0.01～0.1  $\mu m$  である、(Ti, Al, Zr) N からなる硬質被覆層を 1～15  $\mu m$  の全体平均層厚で物理蒸着することからなる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-183772
受付番号	50200923253
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月25日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号  
氏 名 三菱マテリアル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596091392]

1. 変更年月日 2000年 2月14日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 兵庫県明石市魚住町金ヶ崎西大池179-1  
氏 名 エムエムシーコベルコツール株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**